

# Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP05/001920

International filing date: 09 February 2005 (09.02.2005)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP  
Number: 2004-181161  
Filing date: 18 June 2004 (18.06.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 31 March 2005 (31.03.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland  
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

10. 2. 2005

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日            2 0 0 4 年    6 月 1 8 日  
Date of Application:

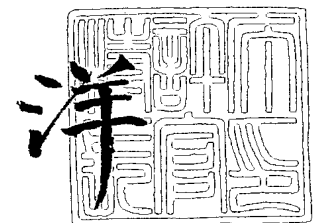
出 願 番 号            特 願 2 0 0 4 - 1 8 1 1 6 1  
Application Number:  
[ST. 10/C] :            [ J P 2 0 0 4 - 1 8 1 1 6 1 ]

出      願      人            出 光 興 産 株 式 会 社  
Applicant(s):

2 0 0 5 年    3 月 1 8 日

特 許 庁 長 官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

小 川



【書類名】 特許願  
【整理番号】 IDS1624A  
【提出日】 平成16年 6月18日  
【あて先】 特許庁長官 今井 康夫 殿  
【国際特許分類】 C08L 75/00  
【発明者】  
    【住所又は居所】 東京都墨田区横網 1 丁目 6 番 1 号  
    【氏名】 鈴木 慎太郎  
【発明者】  
    【住所又は居所】 千葉県市原市姉崎海岸 1 番地 1  
    【氏名】 福永 裕一  
【発明者】  
    【住所又は居所】 千葉県市原市姉崎海岸 1 番地 1  
    【氏名】 佐藤 治仁  
【特許出願人】  
    【識別番号】 000183657  
    【氏名又は名称】 出光石油化学株式会社  
【代理人】  
    【識別番号】 100086759  
    【弁理士】  
    【氏名又は名称】 渡辺 喜平  
【先の出願に基づく優先権主張】  
    【出願番号】 特願2004- 43973  
    【出願日】 平成16年 2月20日  
【手数料の表示】  
    【予納台帳番号】 013619  
    【納付金額】 16,000円  
【提出物件の目録】  
    【物件名】 特許請求の範囲 1  
    【物件名】 明細書 1  
    【物件名】 要約書 1  
    【包括委任状番号】 0200132

**【書類名】 特許請求の範囲****【請求項 1】**

(A) ポリオール 1 0 0 重量部に対し、ポリイソシアネートを、 $\text{NCO/OH}$  当量比が 0.5 より大きく 15 より小さくなるように反応させて得られるウレタン化合物、及び  
(B) 二重結合を少なくとも 1 個有する脂肪族不飽和炭化水素化合物  
を含み、前記化合物 (B) の配合量が、前記ポリオール 1 0 0 重量部に対し、5 重量部より大きく 4 0 0 重量部より小さいポリウレタン組成物。

**【請求項 2】**

前記化合物 (B) が、炭素数 6 ～ 3 0 の  $\alpha$ -オレフィンである請求項 1 に記載のポリウレタン組成物。

**【請求項 3】**

前記化合物 (B) が、炭素数 6 ～ 1 8 の  $\alpha$ -オレフィンである請求項 1 又は 2 に記載のポリウレタン組成物。

**【請求項 4】**

前記化合物 (B) が、炭素数 6 ～ 3 0 の内部オレフィンである請求項 1 に記載のポリウレタン組成物。

**【請求項 5】**

前記化合物 (B) が、二重結合を少なくとも 1 個有する炭素数 6 ～ 3 0 の脂肪族不飽和炭化水素化合物の、二量体から八量体である請求項 1 に記載のポリウレタン組成物。

**【請求項 6】**

請求項 1 ～ 5 のいずれか一項に記載のポリウレタン組成物を成形してなる成形品。

## 【書類名】明細書

【発明の名称】ポリウレタン組成物及びその成形品

## 【技術分野】

【0001】

本発明は、ポリウレタン組成物及びその成形品に関する。

## 【背景技術】

【0002】

ポリウレタン組成物は、使用するポリオール、ポリイソシアネート、可塑剤、その他の添加剤を適宜組み合わせることで、化学的、物理的性質を多様に調整することができ、接着剤、塗料、繊維、フォーム、レザー、成形品等、軟質から硬質まで多種多様の用途に使用されている。ポリウレタン組成物には、フタル酸エステル類が安価な可塑剤として、古くから用いられている。

ところが、この従来可塑剤として用いられているフタル酸エステル類は、環境ホルモンの疑いが持たれており、化学物質管理促進法（P R T R法）の第一種指定化学物質として、厳重な管理が求められている。

そこで、このようなフタル酸エステル類に代わる安価で安全な可塑剤の開発が求められている。

【0003】

例えば、フタル酸エステル類でない可塑剤として、ポリエステル系可塑剤が開示されている（特許文献1参照）。また、ジアセチルモノアシルグリセロールを可塑剤として使用することが開示されている（特許文献2参照）。さらに、多塩基酸と、エーテル結合を有するアルコールとをエステル化して得られた化合物を可塑剤として使用することが開示されている（特許文献3参照）。しかし、これらの可塑剤のいずれも、配合後の作業性に劣るという欠点がある。

【特許文献1】特開平2-160890号公報

【特許文献2】特開2002-129007号公報

【特許文献3】特開2002-212534号公報

## 【発明の開示】

## 【発明が解決しようとする課題】

【0004】

本発明は上述の問題に鑑みなされたものであり、環境ホルモンの疑いの無いポリウレタン組成物及びその成形品を提供することを目的とする。

## 【課題を解決するための手段】

【0005】

上記の目的を達成するため、本発明者らは鋭意研究を重ねた結果、可塑剤として二重結合を少なくとも1個有する脂肪族不飽和炭化水素化合物を用いると、安全性が高く、しかも従来のフタル酸エステル系可塑剤（例えば、ジオクチルフタレート（DOP））と同様の可塑効果を有することを見出し、本発明を完成させた。

【0006】

本発明によれば、以下のポリウレタン組成物等が提供される。

1. (A) ポリオール100重量部に対し、ポリイソシアネートを、NCO/OH当量比が0.5より大きく15より小さくなるように反応させて得られるウレタン化合物、及び

(B) 二重結合を少なくとも1個有する脂肪族不飽和炭化水素化合物

を含み、前記化合物(B)の添加量が、前記ポリオール100重量部に対し、5重量部より大きく400重量部より小さいポリウレタン組成物。

2. 前記化合物(B)が、炭素数6～30の $\alpha$ -オレフィンである1に記載のポリウレタン組成物。

3. 前記化合物(B)が、炭素数6～18の $\alpha$ -オレフィンである1又は2に記載のポリウレタン組成物。

4. 前記化合物(B)が、炭素数6～30の内部オレフィンである1に記載のポリウレタ

ン組成物。

5. 前記化合物 (B) が、二重結合を少なくとも 1 個有する炭素数 6 ~ 30 の脂肪族不飽和炭化水素化合物の、二量体から八量体である 1 に記載のポリウレタン組成物。

6. 1 ~ 5 のいずれかに記載のポリウレタン組成物を成形してなる成形品。

#### 【発明の効果】

##### 【0007】

本発明によれば、環境ホルモンの疑いの無いポリウレタン組成物及びその成形品が提供できる。また、本発明の組成物は、配合後の作業性にも優れる。

#### 【発明を実施するための最良の形態】

##### 【0008】

本発明のポリウレタン組成物は、(A) ポリオール 100 重量部に対し、ポリイソシアネートを、 $\text{NCO}/\text{OH}$  当量比が 0.5 より大きく 15 より小さくなるように反応させて得られるウレタン化合物、及び (B) 二重結合を少なくとも 1 個有する脂肪族不飽和炭化水素化合物を含む。

##### 【0009】

ウレタン化合物 (A) は、ヒドロキシ基 (OH) を 2 個以上有するポリオールと、イソシアネート基 (NCO) を 2 個以上有するポリイソシアネートとの縮合反応により得られる重合体である。

##### 【0010】

ウレタン化合物 (A) は、ポリオール 100 重量部に対し、ポリイソシアネートを、 $\text{NCO}/\text{OH}$  当量比が、0.5 より大きく 15 より小さくなるように反応させて得られる。 $\text{NCO}/\text{OH}$  当量比が 0.5 以下では、ポリオールとポリイソシアネートの反応性が小さく、ポリウレタン組成物が得られない。一方、15 以上では、化合物 (B) との相溶性が悪くなる。

本発明では、組成物を硬化させてポリウレタン硬化物とする場合は、ウレタン化合物 (A) として、ポリオール 100 重量部に対し、ポリイソシアネートを、 $\text{NCO}/\text{OH}$  当量比が、好ましくは 0.5 より大きく 2.0 以下、より好ましくは 0.9 ~ 1.2 となるように反応させたものを用いる。

一方、組成物を硬化させずウレタンプレポリマーとする場合は、ウレタン化合物 (A) として、ポリオール 100 重量部に対し、ポリイソシアネートを、 $\text{NCO}/\text{OH}$  当量比が、好ましくは 2.0 以上 15 未満、より好ましくは 2.0 ~ 10、さらに好ましくは 2.0 ~ 8.0 となるように反応させたものを用いる。

このように、ウレタン化合物 (A) は、ポリイソシアネートの活性な (ヒドロキシ基と反応できる) イソシアネート基の量を目的に応じてコントロールして製造する。

ポリオールとポリウレタンは、窒素又はドライエアー気流中で 70 ~ 100 °C で数時間反応させることが好ましい。

ウレタンプレポリマーを硬化して、ポリウレタン硬化物にしてもよい。

##### 【0011】

ポリオールとしては、ヒドロキシ基を 2 個以上有する活性水素含有化合物であれば特に限定されるものではない。一般には、ポリエーテルポリオール又はポリエステルポリオールが好ましく用いられる。

##### 【0012】

より具体的には、例えば、ポリエーテルポリオールとしては、エチレングリコール、プロピレングリコール、ブチレングリコール等のジオール類、グリセリン、トリメチロールプロパン等のトリオール類、アンモニア、エチレンジアミン等のアミン類の 1 種又は 2 種以上の存在下に、プロピレンオキサイド及び/又はエチレンオキサイド等を開環重合させて得られるランダム又はブロック共重合体等が挙げられる。

##### 【0013】

また、ポリエステルポリオールとしては、エチレングリコール、プロピレングリコール、1,4-ブタンジオール、ネオペンチルグリコール等の存在下に、アジピン酸、セバシ

ン酸、テレフタル酸等を重縮合させて得られる共重合体等が挙げられる。

#### 【0014】

さらに、ポリブタジエン系ポリオール、ポリイソブレン系ポリオール及びそれらの水添物等のポリオレフィン系ポリオールも好適である。

#### 【0015】

上記以外に、ビスフェノールA、ヒマシ油のラムエステル等のヒドロキシ基を2個以上有する低分子活性水素化合物も使用できる。このような化合物としては、通常分子量が100～7,000で、1分子中のヒドロキシ基が2～4個のものが好ましく使用できる。

#### 【0016】

ポリイソシアネートとしては、イソシアネート基を2個以上有するものであれば特に限定されない。

具体的には、ジフェニルメタンジイソシアネート(MDI)、トリレンジイソシアネート(TDI)、ナフタレンジイソシアネート等の芳香族ポリイソシアネート類の他、ヘキサメチレンジイソシアネート(HDI)、リジンメチルエステルジイソシアネート等の脂肪族ポリイソシアネート類、水添ジフェニルメタンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、ノルボルナンジイソシアネート、水添トリレンジイソシアネート等の脂環式ポリイソシアネート類が挙げられる。これらの中では、毒性や価格面等からMDIの使用が好ましい。

#### 【0017】

化合物(B)としては、二重結合を少なくとも1個以上有する脂肪族不飽和炭化水素であれば特に制限されない。

具体的には、炭素数が好ましくは6～30、より好ましくは6～18の $\alpha$ オレフィン(例えば、1-ヘキセン、1-オクテン、1-デセン、1-ドデセン、1-テトラデセン、1-ヘキサデセン、1-オクタデセン等)や、炭素数が好ましくは6～30、より好ましくは18～24の内部オレフィン(例えば、2-オクタデセン、3-オクタデセン、4-オクタデセン、5-オクタデセン、2-エイコセン、3-エイコセン、4-エイコセン、5-エイコセン等)が好ましい。ここで、内部オレフィンとは、二重結合を末端以外に有するオレフィン化合物のことである。内部オレフィンとは、オレフィンの異性化反応等により得ることができる。

二重結合を二つ以上有する脂肪族不飽和炭化水素化合物の場合は、非共役化合物が安定性に優れるので好ましい。

#### 【0018】

また、二重結合を少なくとも1個有する脂肪族不飽和炭化水素化合物の二量体から八量体も好ましい。九量体以上では粘度が高く可塑剤として不適切である。可塑性と蒸発減量の兼ね合いを考慮すると、二量体から四量体がより好ましい。

この場合、脂肪族不飽和炭化水素化合物の炭素数は、好ましくは6～30、より好ましくは6～18、さらに好ましくは10～15である。

具体的には、2-ブチル-1-オクテン、2-ヘキシル-1-デセン、2-オクチル-1-ドデセン、2-デシル-1-テトラデカン、2-ドデシル-1-ヘキサデカン、2-テトラデシル-1-オクタデカン、デセントリマー、デセンテトラマー、ドデセントリマー、ドデセンテトラマー、テトラデセントリマー、テトラデセンテトラマー等が好ましい。

二量体から八量体は、酸触媒や遷移金属を配位する有機金属触媒により製造することができる。

#### 【0019】

また、ポリプロピレンオリゴマー、ポリブテンオリゴマーのようなポリオレフィン化合物も使用できる。

#### 【0020】

化合物(B)の配合量は、ポリオール100重量部に対して、5重量部より大きく400重量部より小さく、好ましくは10～200重量部、より好ましくは40～150重量部。

部である。5重量部以下では、組成物が高粘度であり、作業性が極端に悪くなる。一方、400重量部以上では、硬化せず、ポリウレタン組成物とならない。

#### 【0021】

本発明の組成物には、必要に応じて、目的とする物性を阻害しない範囲で、その他の添加剤を加えることができる。添加剤の具体例としては、充填剤、揺変剤、硬化促進用触媒、密着性付与剤、酸化防止剤、着色剤等が挙げられる。

#### 【0022】

充填剤としては、具体的には、例えば、クレー、タルク、炭酸カルシウム（重質・軽質）、酸化カルシウム、ケイ砂、スレート砂粉、マイカ粉、アルミナ、ガラス粉末、亜鉛華、二酸化チタン、カーボンブラック等の粒径1～500 $\mu$ mの無機重点剤やそれらを表面処理した無機充填剤が挙げられる。これらのうち、経済性と取り扱い易さより、重質炭酸カルシウムを配合することが好ましい。さらに好ましくは、炭酸カルシウムの含水率を0.1%以下に調整した重質炭酸カルシウムであることが好ましい。さらにこの重質炭酸カルシウムの1種又は粒径の異なるものを2種以上配合したものがより好ましい。

#### 【0023】

揺変剤としては、具体的には、シリカ粉末、石綿粉等の無機揺変剤、有機ベントナイト、ポリ塩化ビニル粉末、変性ポリエステルポリオール系の有機揺変剤等が挙げられる。中でも、少量で揺変性付与効果の大きいシリカ粉末が好ましい。

#### 【0024】

硬化促進用触媒としては、ジブチル錫ジラウレート（DBTDL）、オクチル酸鉛等が挙げられ、密着性付与剤としては、イソシアネートシラン、グリシジルシラン等のカップリング剤等が挙げられる。

#### 【0025】

さらに、塩酸吸収剤、耐熱安定剤、耐候安定剤、光安定剤、紫外線吸収剤、スリップ剤、アンチブロッキング剤、防曇剤、滑剤、帯電防止剤、難燃剤、顔料、染料、分散剤、銅害防止剤、中和剤、発泡剤、可塑剤、気泡防止剤、架橋剤、過酸化物等の流れ性改良剤、ウェルド強度改良剤、天然油、合成油、ワックス等を用いることもできる。

#### 【0026】

本発明の組成物は、射出成形、押出成形、カレンダー成形、コーティング、発泡、ラミネーション、紡糸、プレス、キャスト等の方法で各種成形品に成形することができる。

また、この組成物を、水、有機溶剤、水と有機溶剤の混合溶剤、二種類以上の有機溶剤の混合溶剤に溶解、分散、エマルジョン化し、スプレー、刷け塗り、ロールコーティング等で塗布し、1液型又は2液型の塗料、接着剤、コート剤、傷つき防止剤等に使用できる。

#### 【実施例】

#### 【0027】

以下、本発明を実施例によってさらに具体的に説明する。尚、表中の各項目の評価は、以下のように行なった。

(1) ポリウレタン硬化物の硬さ測定：JIS K7215-1986に則り、デュロメータータイプAを用いて測定した。

(2) ブリードアウトの有無：硬化物を濾紙上に置き、濾紙に可塑剤が付着しているか目視確認することでブリードアウトの有無を評価した。

(3) 粘度測定：プレポリマーを含む組成物の粘度を、B型回転粘度計を用いて測定した。

(4) 相溶性：プレポリマーを含む組成物を窒素封入したビンに入れ、1ヶ月までの外観を確認し相溶性を確認した。このとき、相分離が認めらなかった場合を○、相分離が認められた場合を×と評価した。

(5) NCO/OH当量比：ポリイソシアネートのNCO含量とポリオールのOH含量から計算した。

(6) 安全性：ジオクチルフタレート（DOP）は環境ホルモンの疑いがあるため、塩素



化パラフィンは含ハロゲンのため、×とした。

【0028】

実施例 1

平均分子量 2, 800、水酸基価 46. 6 (mg-KOH/g) の水酸基末端液状ポリブタジエン (出光石油化学製、商品名: Polybd R-45HT) 100 重量部を脱水処理後、液状変性MDI (MDI: 4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート) (日本ポリウレタン工業製、商品名: ミリオネートMTL) 12. 6 重量部 (NCO/OH 当量比=1. 05)、可塑剤として1-テトラデセン (出光石油化学製、商品名: リニアレン 14) 50 重量部、硬化触媒 (ジブチル錫ジラウレート (DBTDL)) 0. 05 重量部を混合して組成物を調製し、加熱プレス機で 120℃、1 時間プレス、その後 70℃、15 時間後養生し、ポリウレタン硬化物を得た。

【0029】

実施例 2~6

可塑剤として、実施例 2 では 1-ヘキサデセン (出光石油化学製、商品名: リニアレン 16)、実施例 3 では 1-ヘキセンの二量体 (出光石油化学製、商品名: アルキレン 12、純度 95% 以上)、実施例 4 では 1-デセンの二量体 (出光石油化学製、商品名: アルキレン 20、純度 95% 以上)、実施例 5 では 1-デセンの三量体 (出光石油化学製、商品名: アルキレン 30、炭素数 30 の炭化水素含量 90 wt% 以上)、実施例 6 では 1-デセンの四量体 (出光石油化学製、商品名: アルキレン 40、炭素数 40 の炭化水素含量 90 wt% 以上) をそれぞれ用いた以外は、実施例 1 と同様に行ない硬化物を得た。

【0030】

比較例 1

可塑剤を添加しない以外は、実施例 1 と同様に行ない硬化物を得た。

【0031】

比較例 2

可塑剤としてジオクチルフタレート (DOP) (広島和光 (株) 製、特級試薬) を用いた以外は、実施例 1 と同様に行ない硬化物を得た。

【0032】

比較例 3

可塑剤として塩素化パラフィン (東ソー製、商品名 トヨパラックス 145) を用いた以外は、実施例 1 と同様に行ない硬化物を得た。

【0033】

比較例 4

液状変性MDI 量を 6. 0 重量部 (NCO/OH 当量比=0. 5) とした以外は、実施例 1 と同様に行なった。本比較例では、硬化物は得られなかった。

【0034】

比較例 5

可塑剤量を 400 重量部とした以外は、実施例 1 と同様に行なった。本比較例では、硬化物は得られなかった。

【0035】

実施例 7

分子量 3, 000 のポリプロピレングリコール (旭電化製、商品名: アデカポリエーテル G-3000) 100 重量部を脱水処理後、液状変性MDI 15. 5 重量部 (NCO/OH 当量比=1. 05)、可塑剤としてリニアレン 14 を 50 重量部、硬化触媒 (DBTDL) 0. 05 重量部を混合して組成物を調製し、70℃×24 時間後養生し、ポリウレタン硬化物を得た。

【0036】

実施例 8~12

可塑剤として、実施例 8 では、リニアレン 16、実施例 9 ではアルキレン 12、実施例 10 ではアルキレン 20、実施例 11 ではアルキレン 30、実施例 12 ではアルキレン 4

0 をそれぞれ用いた以外は、実施例 7 と同様に行ない硬化物を得た。

【 0 0 3 7 】

比較例 6

可塑剤を添加しない以外は、実施例 7 と同様に行ない硬化物を得た。

【 0 0 3 8 】

比較例 7

可塑剤としてジオクチルフタレート (DOP) (広島和光 (株) 製、特級試薬) を用いた以外は、実施例 1 と同様に行ない硬化物を得た。

【 0 0 3 9 】

比較例 8

可塑剤として塩素化パラフィン (東ソー製、商品名トヨパラックス 1 4 5) を用いた以外は、実施例 1 と同様に行ない硬化物を得た。

【 0 0 4 0 】

実施例 1 ～ 1 2、比較例 1 ～ 8 の評価結果を表 1 及び 2 に示す。

尚、表中の可塑剤の割合は、ポリオール 1 0 0 重量部に対する割合である。

【表 1】

|                    |               | 実施例     |         |         |         |         |         | 比較例    |        |             |         |         |
|--------------------|---------------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|--------|--------|-------------|---------|---------|
|                    |               | 1       | 2       | 3       | 4       | 5       | 6       | 1      | 2      | 3           | 4       | 5       |
| ポリアール<br>ポリアリジンネート | R-45HT        | R-45HT  | R-45HT  | R-45HT  | R-45HT  | R-45HT  | R-45HT  | R-45HT | R-45HT | R-45HT      | R-45HT  | R-45HT  |
|                    | 変性MDI         | 変性MDI   | 変性MDI   | 変性MDI   | 変性MDI   | 変性MDI   | 変性MDI   | 変性MDI  | 変性MDI  | 変性MDI       | 変性MDI   | 変性MDI   |
|                    | 1.05          | 1.05    | 1.05    | 1.05    | 1.05    | 1.05    | 1.05    | 1.05   | 1.5    | 1.05        | 0.5     | 1.05    |
| 可塑剤                | NCO/OH        | リニアレン14 | リニアレン16 | アロキレン12 | アロキレン20 | アロキレン30 | アロキレン40 | なし     | DOP    | 塩素化<br>パライン | リニアレン14 | リニアレン14 |
|                    | 種類            | 50      | 50      | 50      | 50      | 50      | 50      | 0      | 50     | 50          | 50      | 400     |
|                    | 配合割合<br>(重量部) | 40      | 32      | 43      | 28      | 25      | 24      | 52     | 33     | 35          | -       | -       |
| ブリード               | 硬度            | なし      | なし      | なし      | なし      | なし      | なし      | なし     | なし     | なし          | -       | -       |
|                    | 24hr          | なし      | なし      | なし      | なし      | なし      | なし      | なし     | なし     | なし          | -       | -       |
|                    | 1week         | なし      | なし      | なし      | なし      | なし      | なし      | なし     | なし     | なし          | -       | -       |
| 安全性                | 4week         | なし      | なし      | なし      | なし      | なし      | なし      | なし     | なし     | なし          | -       | -       |
|                    |               | ○       | ○       | ○       | ○       | ○       | ○       | ○      | ×      | ×           | ○       | ○       |

【表 2】

|           |               | 実施例     |         |         |         |         |         |        |        |              |  | 比較例 |  |  |
|-----------|---------------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|--------|--------|--------------|--|-----|--|--|
|           |               | 7       | 8       | 9       | 10      | 11      | 12      | 6      | 7      | 8            |  |     |  |  |
| ポリアール     |               | G-3000  | G-3000  | G-3000  | G-3000  | G-3000  | G-3000  | G-3000 | G-3000 | G-3000       |  |     |  |  |
| ポリイソシアネート |               | 変性MDI   | 変性MDI   | 変性MDI   | 変性MDI   | 変性MDI   | 変性MDI   | 変性MDI  | 変性MDI  | 変性MDI        |  |     |  |  |
| NCO/OH    |               | 1.05    | 1.05    | 1.05    | 1.05    | 1.05    | 1.05    | 1.05   | 1.05   | 1.05         |  |     |  |  |
| 可塑剤       | 種類            | リニアレン14 | リニアレン16 | アルキレン12 | アルキレン20 | アルキレン30 | アルキレン40 | なし     | DOP    | 塩素化<br>パラフィン |  |     |  |  |
|           | 配合割合<br>(重量部) | 50      | 50      | 50      | 50      | 50      | 50      | 0      | 50     | 50           |  |     |  |  |
| 硬度        |               | 25      | 21      | 26      | 22      | 20      | 19      | 35     | 22     | 24           |  |     |  |  |
| ブリード      | 24hr          | なし      | なし      | なし      | なし      | なし      | なし      | なし     | なし     | なし           |  |     |  |  |
|           | 1week         | なし      | なし      | なし      | なし      | なし      | なし      | なし     | なし     | なし           |  |     |  |  |
|           | 4week         | なし      | なし      | なし      | なし      | なし      | なし      | なし     | なし     | なし           |  |     |  |  |
| 安全性       |               | ○       | ○       | ○       | ○       | ○       | ○       | ○      | ×      | ×            |  |     |  |  |

## 【0041】

## 実施例 13～18

実施例 1 において、液状変性MDIの代わりに4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート (MDI) を24重量部 (NCO/OH当量比=2.5) 用い、表3に示す可塑剤100重量部、触媒を添加し、窒素気流中、70℃×5時間反応させてウレタンプレポリマーを得た。

## 【0042】

## 実施例 19～24

分子量3,000のポリプロピレングリコール (旭電化製、アデカポリエーテルP-3000) 100重量部を脱水処理後、MDI 20重量部 (NCO/OH当量比=2.5

)、表3に示す可塑剤100重量部、触媒を添加し、窒素気流中、70℃×5時間反応させてウレタンプレポリマーを得た。

【0043】

比較例9

可塑剤を添加しない以外は、実施例13と同様に行ないウレタンプレポリマーを得た。

【0044】

比較例10

MDIを145重量部(NCO/OH当量比=15)用いた以外は、実施例13と同様に行ないウレタンプレポリマーを得た。このプレポリマーは、リニアレン14との相溶性が悪い(ウレタンプレポリマーとリニアレン14が分離する)ため、粘度が測定できなかった。

【0045】

比較例11

可塑剤量を5重量部とした以外は、実施例13と同様に行ないウレタンプレポリマーを得た。このプレポリマーは、回転粘度計で測定できないぐらいの高粘度を示した。

【0046】

比較例12

可塑剤を添加しない以外は、実施例19と同様に行ないウレタンプレポリマーを得た。

【0047】

実施例13～24、比較例9～12の評価結果を表3及び表4に示す。

尚、表中の可塑剤の割合は、ポリオール100重量部に対する割合である。

【表 3】

|           |              | 実施例     |         |        |        |        |        |        |         | 比較例     |  |  |
|-----------|--------------|---------|---------|--------|--------|--------|--------|--------|---------|---------|--|--|
|           |              | 13      | 14      | 15     | 16     | 17     | 18     | 9      | 10      | 11      |  |  |
| ポリアール     | R-45HT       | R-45HT  | R-45HT  | R-45HT | R-45HT | R-45HT | R-45HT | R-45HT | R-45HT  | R-45HT  |  |  |
|           | MDI          | MDI     | MDI     | MDI    | MDI    | MDI    | MDI    | MDI    | MDI     | MDI     |  |  |
| NCO/OH    |              | 2.5     | 2.5     | 2.5    | 2.5    | 2.5    | 2.5    | 2.5    | 15      | 2.5     |  |  |
| 可塑剤       | 種類           | リネアレン14 | リネアレン16 | アキレン12 | アキレン20 | アキレン30 | アキレン40 | なし     | リネアレン14 | リネアレン14 |  |  |
|           | 配合割合<br>(重量) | 100     | 100     | 100    | 100    | 100    | 100    | 100    | 100     | 5       |  |  |
| 粘度 (Pa・s) |              | 80      | 65      | 85     | 60     | 64     | 72     | 200    | 測定不可    | 測定不可    |  |  |
| 相溶性       |              | ○       | ○       | ○      | ○      | ○      | ○      | —      | ×       | —       |  |  |

【表 4】

|           |               | 実施例     |         |         |         |         |         | 比較例    |
|-----------|---------------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|--------|
|           |               | 19      | 20      | 21      | 22      | 23      | 24      | 12     |
| ポリオール     |               | P-3000  | P-3000  | P-3000  | P-3000  | P-3000  | P-3000  | P-3000 |
| ポリイソシアネート |               | MDI     | MDI     | MDI     | MDI     | MDI     | MDI     | MDI    |
| NCO/OH    |               | 2.5     | 2.5     | 2.5     | 2.5     | 2.5     | 2.5     | 2.5    |
| 可塑剤       | 種類            | リニアレン14 | リニアレン16 | アルキレン12 | アルキレン20 | アルキレン30 | アルキレン40 | なし     |
|           | 配合割合<br>(重合量) | 100     | 100     | 100     | 100     | 100     | 100     | 100    |
| 粘度 (Pa・s) |               | 40      | 33      | 42      | 27      | 31      | 36      | 90     |
| 相溶性       |               | ○       | ○       | ○       | ○       | ○       | ○       | —      |

## 【産業上の利用可能性】

## 【0048】

本発明のポリウレタン組成物は、非発泡ポリウレタン樹脂の用途分野、例えば、接着剤、塗料、防水剤、シーラント、保温材、保冷材、化粧品材料、シール材、磁気バインダー、クッション材、レザー、フォーム、繊維等に好適に使用できる。特に好ましい用途は、接着剤、塗料、防水剤、シーラントである。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 環境ホルモンの疑いの無いポリウレタン組成物及びその成形品を提供する。

【解決手段】 (A) ポリオール 100 重量部に対し、ポリイソシアネートを、 $\text{NCO}/\text{OH}$  当量比が 0.5 より大きく 1.5 より小さくなるように反応させて得られるウレタン化合物、及び (B) 二重結合を少なくとも 1 個有する脂肪族不飽和炭化水素化合物を含み、化合物 (B) の配合量が、ポリオール 100 重量部に対し、5 重量部より大きく 400 重量部より小さいポリウレタン組成物。

【選択図】 なし



【書類名】 出願人名義変更届（一般承継）  
【提出日】 平成16年 9月13日  
【あて先】 特許庁長官 小川 洋 殿  
【事件の表示】  
    【出願番号】 特願2004-181161  
【承継人】  
    【識別番号】 000183646  
    【氏名又は名称】 出光興産株式会社  
【承継人代理人】  
    【識別番号】 100086759  
    【弁理士】  
    【氏名又は名称】 渡辺 喜平  
【提出物件の目録】  
    【物件名】 承継人であることを証する書面 1  
    【援用の表示】 特願 2 0 0 4 - 1 9 9 6 7 5 の出願人名義変更届に添付のものを  
                    援用する。  
    【包括委任状番号】 0200131

特願 2 0 0 4 - 1 8 1 1 6 1

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [ 0 0 0 1 8 3 6 5 7 ]

|          |                     |
|----------|---------------------|
| 1. 変更年月日 | 2 0 0 0 年 6 月 3 0 日 |
| [変更理由]   | 住所変更                |
| 住 所      | 東京都墨田区横網一丁目 6 番 1 号 |
| 氏 名      | 出光石油化学株式会社          |

特願 2 0 0 4 - 1 8 1 1 6 1

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[ 0 0 0 1 8 3 6 4 6 ]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 8 日

[変更理由]

新規登録

住 所

東京都千代田区丸の内 3 丁目 1 番 1 号

氏 名

出光興産株式会社